



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 7, série 2

2008/2009



Korespondenční seminář probíhá pod záštitou
Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy
Hlavova 2030
128 43 Praha 2

Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už sedmým rokem pro vás, středoškoláky, KSICHT připravují studenti Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze a dalších vysokých škol. Seminář je podporován v rámci Rozvojového projektu C10-2b/2008.

Jak KSICHT probíhá?

Korespondenční seminář je soutěž, při níž si vy, řešitelé KSICHTu, dopisujete s námi, autory, a naopak. Vy nám pošlete řešení zadaných úloh, my vše opravíme, ohodnotíme a zašleme vám je zpátky s přiloženým autorským řešením a pěti úlohami nové série. To všechno se za celý školní rok čtyřikrát zopakuje.

Proč řešit KSICHT?

V rámci tohoto semináře se zdokonalíte nejen v chemii samotné, ale i v mnoha dalších užitečných schopnostech. Za všechny jmenujme zlepšení logického myšlení, schopnosti vyhledávat informace, třídít je a zařazovat je do kontextu. Ačkoli to zní možná hrozně, nebojte, ono to půjde vlastně samo.

Na *výletech* se můžete seznámit s dalšími řešiteli KSICHTu a námi, autory, studenty vysokých škol. Máte šanci rozšířit si své obzory, ale taky se bavit a užít si. Uvidíte, že chemici nejsou suchaři v bílých pláštích.

Na konci školního roku pořádáme na Přírodovědecké fakultě UK *odborné soustředění*, kde si vyzkoušíte práci v laboratoři, seznámíte se s moderními přístroji a poslechnete si zajímavé přednášky. Pro nejlepší řešitele jsou připraveny hodnotné ceny!

Od letošního akademického roku se nám navíc podařilo zajistit **promíjení přijímacích zkoušek** do chemických (a některých dalších) studijních oborů na Přírodovědecké fakultě UK. Bez přijímací zkoušky budou přijati řešitelé, kteří ve školním roce 2007/2008 získali alespoň 50 % z celkového počtu bodů

nebo ve školním roce 2008/2009 v 1.–3. sérii získají alespoň 50 % z celkového počtu bodů za tyto série.

Jaké úlohy na vás čekají?

Úlohy se týkají různých odvětví chemie a snažíme se, aby si v nich každý z vás přišel na své. Jsou tu úložky hravé i pravé lahůdky, jejichž vyřešení už dá práci. Nechceme jen suše prověřovat vaše znalosti, procvičíte si i chemickou logiku a v experimentální úloze prokážete též svou chemickou zručnost. Pokud nezvládnete vyřešit všechny úlohy, vůbec to nevadí, byli bychom moc rádi, kdybyste si z řešení úloh odnesli nejen poučení, ale hlavně abyste se při řešení KSICHTu dobře bavili. Jak se nám naše snažení daří, to už musíte posoudit sami.

KSICHT vám přináší s každou sérií i seriál, čtení na pokračování. V letošním ročníku zařazujeme na vaše přání seriál o nanočásticích. Dozvíte se spoustu zajímavých a užitečných informací, které pak můžete použít nejen při řešení úloh KSICHTu, ale i při dalším studiu chemie.

Jak se tedy můžete stát řešiteli KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí se jen *zaregistrovat*¹ na našich webových stránkách. Řešení nám poté můžete posílat buď klasicky na adresu **KSICHT, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2** nebo elektronicky přes *webový formulář*² jako soubory typu PDF.

V případě jakýchkoliv dotazů či nejasností se na nás prosím kdykoliv obraťte e-mailem ksicht@natur.cuni.cz.

Každou úlohu vypracujte na zvláštní papír (aspoň formátu A5, menší kusy papíru mají totiž tendenci se ztrácet), *uved'te svoje celé jméno, název a číslo úlohy!* Řešení pište čitelně, vězte, že nemůžeme považovat za správné něco, co nelze přečíst.

V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do *samostatného souboru typu PDF* a nezapomeňte v záhlaví každé stránky uvést *svoje celé jméno, název a číslo úlohy!* Více informací o elektronickém odesílání řešení naleznete přímo na stránce s formulářem. *Neposílejte nám prosím naskenovaná řešení*, neboť jsou často velice špatně čitelná. Výjimkou jsou nakreslené a naskenované obrázky, které připojíte k řešení napsanému na počítači.

Do řešení také pište všechny vaše postupy, kterými jste dospěli k výsledku, neboť i ty budujeme. Uved'te raději více než méně, protože se může stát, že za strohou odpověď nemůžeme dát téměř žádné body, ačkoli je správná. Řešení

¹<http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

²<http://ksicht.natur.cuni.cz/odeslani-reseni>

vypracovávejte samostatně, neboť při společném řešení se spoluřešitelé podělí o získané body rovným dílem.

Tipy, triky

Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw 2.5 (freeware s povinnou registrací; Windows, Mac OS), ChemSketch 10.0 Freeware (freeware s povinnou registrací; Windows) a Chemtool (GPL; Linux).

KSICHT na Internetu

Na webových stránkách KSICHTu³ naleznete brožurku ve formátu PDF a rovněž aktuální informace o připravovaných akcích.

Pokud máte dotaz k úloze, můžete se zeptat přímo autora na e-mailové adrese ve tvaru jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz. Jestliže má úloha více autorů, pište prvním uvedenému.

Na Internetu sídlí také diskusní fórum Nerozpuštěný křeček⁴. Tématem hovoru nebývá vždy jen chemie. Proto neváhejte a připojte se do diskuse.

Den otevřených dveří na PřF UK

Dne 26. ledna 2009 se na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze uskuteční den otevřených dveří. Dozvíte se informace o studiu na fakultě, budete si moci prohlédnout laboratoře a dozvědět se aktuální novinky ve výzkumu. Srdečně vás zveme! Více informací naleznete na webových stránkách PřF UK.⁵

Termín odeslání 2. série

Série bude ukončena **5. ledna 2009**. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či čas na serveru KSICHTu).

³<http://ksicht.natur.cuni.cz>

⁴<http://www.hofyland.cz>

⁵<http://www.natur.cuni.cz/studium/uchazec/>

Úvodníček

Drahé Ksichtáčky, drazí Ksichtáci!

Vždy mě fascinovalo, jakým způsobem se mezi jednotlivými úvodníky mění počasí. V době, kdy jsem pro vás psal úvodník první, panovalo venku ještě pozdní léto. Chodil jsem po venku v tričku a zcela zřetelně jsem poznal, kdy je den a kdy noc. Nyní, během psaní současného úvodníčku, je venku kolem nuly a za oknem se převalují taková množství mlhy, že by z toho rákosníček zezelenal závistí. Je to vůbec zvláštní období. Například dnes jsem si trochu přispal, a tak jsem ani nepostřehl, jestli denní světlo už bylo, nebo teprve bude. Každopádně co je zcela klíčové – blíží se Vánoce. Znáte to: kapr, stromček, kopa dárků, hodně sladkostí, spousta volného času... A to je právě ono. Řekli jsme si, že určitě nebudete mít během volna co dělat, a vytvořili jsme pro vás další várku úloh k řešení. Navíc k tomu, jsouce potěšení vaší přehojnou účastí v první sérii, rozhodli jsme se vytvořit úlohy opravdu výživné. Mě, jako zástupce pivařů anorganiků se zlozvykem camrat i do fyzikální chemie, například velmi zaujal takzvaný „pivní problém“ (v němčině se jedná o tzv. „Bierfassfrage“, která zamotala hlavu mnoha štamgastům i vzdělaným inženýrům). Jak je možné, že se pivní sud umí sám od sebe ochladit a přitom je na dotek horký? Doufám, že vám se při řešení této záhady povede lépe než některým mým kolegům, kteří po mnoha přesných a především opakovaných experimentálních měřeních druhý den skončili s nepěknou kocovinou. Zajímavé také je, že pokud budeme snižovat množství „pivní podstaty“ v pivu limitně k nule, dostaneme se nakonec k vodě. Na první pohled docela fádní kapalina, ale nenechte se mýlit. I ona umí být dost tvrdá na to, aby vám rozbila pračku. Jak že se jí to může povést? Více se dozvíte v úloze Samá voda. Co vás čeká dále? Poslední dobou je dobrý zvykem se o Vánocích mrknout někam do exotických krajů, rozhodli jsme se tohoto trendu držet také a umožníme vám podívat se prostřednictvím naší úlohy o neobyčejných prvcích do málo známé a exotické říše lanthanoidů. (Bez obav, pasy ani víza nejsou potřeba. Stačí periodická tabulka.) Pokud byste však během této dlouhé pouti pocítili touhu ukrátit si dlouhou chvíli, pak můžeme jen doporučit naši obrázkovou křížovku. Ideální do metra, tramvaje i koňského povozu. To už je chemie skoro habaděj. Pokud by se vám však ani po těchto všech úlohách pořád nezdálo, že KSICHT je především o chemii, nabízíme experimentální důkaz. Reaktivitu KSICHTu můžete pomocí metod organické chemie ověřit v Ksichtí syntéze.

Závěrem snad jen doufám, že vám nabízené úlohy pomohou zaplnit dlouhé chvíle strávené v rodinném kruhu během vánočních svátků a těším se na vás a vaše odpovědi i v příštím roce.

Hezké Vánoce a šťastný nový rok

Honza Havlík

Zadání úloh 2. série 7. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Kódované obrázky

7 bodů

Autor: Kateřina Holá

Nemáte někdy pocit, že vás už obyčejné křížovky nudí? Pokud ano, bezhlavě se vrhněte do řešení obrázkových křížovek. Nemusíte mít žádné znalosti, stačí jen vědět, jak na to, a tajenka ve formě obrázku je na světě. A jak se takové křížovky řeší?

Čísla na začátku řádků a sloupců kódují celý obrázek, číslo vždy udává počet za sebou jdoucích vyplněných čtverečků. Když je v řádku či sloupci více čísel, znamená to, že je mezi těmito úseky alespoň jeden prázdný čtvereček. U okrajů mezery být mohou, ale také nemusejí.

U vícebarevných obrázků jsou políčka s čísly podbarvena, popřípadě vyšrafována. To znamená, že u každého úseku je kromě délky daná i jeho barva. Mezi stejnobarevnými úseky je vždy mezera, ale mezi dvěma různými barvami mezera být nemusí. U šestiúhelníkové sítě je vždy naznačen směr začátku a konce kódování.

V případě, že by existovalo více řešení, jsou pro jednoznačnost vybarvena některá políčka.

1. Vyřešte přiložené kódované obrázky a zašlete je zpět s řešením.
2. V jaké soustavě krystalizuje za normálních podmínek látka zobrazená na obrázku 1? Má tedy správný tvar? Který významný astronom se poprvé pozastavil nad tímto tvarem?
3. Jaký útvar je zobrazen na obrázku 2? Uveďte alespoň čtyři prvky, které takto krystalizují. Kolik atomů obklopuje centrální atom?
4. Jaká je hodnota hustoty uspořádání p za předpokladu, že se atomy dotýkají, mají kulový tvar a jsou všechny stejně velké?

$$p = \frac{V_n}{V}, \quad (1)$$

kde V_n je objem tuhých koulí, které se vejdou do krystalové buňky, a V je pak objem této buňky.

Úloha č. 2: Samá voda**7 bodů**

Autor: Jana Zikmundová



Crrr... Paní Nováková otevřela dveře bytu. Za nimi byl chlapík v modrých montérkách, sotva pozdravil a už se hrnul do koupelny. Začal se hrabat v pračce a po chvíli vítězoslavně vykřikl: „Vodní kámen vám rozbil pračku!“

1. Poradte šokované paní Novákové odpověď na otázku, která se jí určitě honí hlavou: Proč vodní kámen rozbíjí zrovna pračky?

Chlapík jí před očima máchal nějakou krabičkou. Má prý moc tvrdou vodu a potřebuje změkčovač.

2. Jak takový změkčovač vlastně funguje? Jaké musí obsahovat účinné látky?

Jak jistě víte (nebo snadno zjistíte), vodní kámen je směsí nerozpustných uhličitánů, hlavně vápenatého a hořečnatého, a souvisí s tvrdostí vody.

3. Jaký je rozdíl mezi celkovou, přechodnou a trvalou tvrdostí vody? Jak se stanovuje celková tvrdost?

Paní Nováková si po této hrůzné zkušenosti dala zpracovat rozbor vody. Jenže ze získaného protokolu také není moc moudrá. Značky prvků si z hodin chemie ještě pamatuje, co ale mají znamenat ty podivné zkratky?

4. To je i otázka pro vás. Co znamená BSK a CHSK? Na jaké znečištění tyto hodnoty poukazují? Jaké metody stanovení CHSK se používají a pro jaké vody?

Další zkratka na protokolu byla $KNK_{4,5}$, o které vám prozradím, že znamená kyselinová neutralizační kapacita (do pH 4,5) a odpovídá koncentraci aniontů způsobujících přechodnou tvrdost vody. Z protokolu se paní Nováková dozvěděla, že místní voda obsahuje 2,5 mmol/l vápníku, 0,9 mmol/l hořčíku a $KNK_{4,5}$ je 2,4 mmol/l.

5. Jaká je trvalá tvrdost místní vody (v mmol/l)? A kolik gramů vodního kamene, vyjádřeného jako $CaCO_3$, se paní Novákové vysráží v pračce z 1 litru vody (za předpokladu úplného vysrážení přechodné tvrdosti)?
6. Podle chlapíka v montérkách prý stačí 3 mm vodního kamene na topné spirále a účinnost pračky se výrazně sníží. Kolik litrů vody muselo tedy protéct pračkou paní Novákové, aby se tato vrstva vysrážela (plocha topné spirály je 20 cm²)?

A od té doby paní Nováková raději používá změkčovač. Nechce totiž riskovat další nečekanou návštěvu. Bůhví, co by se dozvěděla tentokrát. . .

Potřebné údaje

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho(\text{CaCO}_3) = 2500 \text{ kg m}^{-3}$$

Úloha č. 3: Obyčejná chemie neobyčejných prvků

7 bodů

Autor: Václav Kubát

Lanthanoidy patří k prvkům, kterým se na střední škole podle mých zkušeností nevěnuje téměř žádná pozornost. Pro nadšené anorganiky musím dodat, že to nepovažují za prohřešek, je samozřejmě lepší vynechat lanthanoidy nežli kyselinu sírovou a studium holt není nafukovací (což je v méně oblíbených předmětech dobře). V podvědomí mnoha studentů to ovšem může vyvolat dojem, že je to nějakých divných 14 prvků dole v tabulce. V této úloze se vás pokusím přesvědčit, že jejich chemie může být stejně „obyčejná“ (i když podle mě není žádná chemie obyčejná), jako třeba chemie železa či mědi, se kterými jste se jistě už mnohokrát setkali. Jak název napovídá, doporučuji vám držet se při řešení známých obecných trendů a zákonitostí, do žádných složitostí či specialit se pro tentokrát nepouštět nebudeme.



1. Na rozcvičení: Které lanthanoidy byly pojmenovány podle měst či obcí? Napište příslušná města k příslušným prvkům.
2. Jak jste na tom s tvary molekul? Nakreslete tvar a pojmenujte koordinační okolí iontů $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ a $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (Ln = obecně lanthanoid).
3. Šťavelany Ln^{III} jsou nerozpustné sloučeniny.
 - (a) Napište chemickou rovnici srážení Ln^{3+} soli kyselinou šťavelovou.
 - (b) Jak tomu bude v případě šťavelanu Ce^{IV} , bude také nerozpustný? Svoji odpověď zdůvodněte.

Nyní se pojdme podívat na reaktivitu lanthanoidů. A už konkrétně, vezměme si třeba takové promethium.

4. To by dopadlo. Jednak získat Pm nebude tak „jednoduché“ jako získat kterýkoliv jiný Ln a zároveň manipulace s ním není zcela bez nebezpečí. Proč?

Vezměme tedy jiný příklad, oko mi padlo na dysprosium.

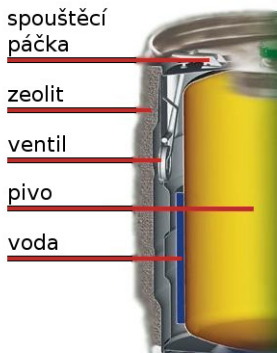
5. Bude se Dy rozpouštět ve zředěné (řekněme 15%) HCl? Odpověď zdůvodněte.
6. Komerčně běžně dostupné soli Ln^{III} jsou (mimo jiné) dusičnany. Pro účely syntéz (třeba komplexních sloučenin) může být ovšem vhodnější vycházet z chloristanů Ln^{III}. Jak byste převedli Dy(NO₃)₃ na Dy(ClO₄)₃? Popište navrhanou reakci (jestli jde o redukci apod.), zdůvodněte její výběr a dokumentujte probíhající děj (děje) chemickou rovnicí (rovnícemi).
7. Podívejme se ještě na oxid dysprositý. V literatuře se dočtete, že oxidy Ln^{III} mají bazický charakter. Ve vodě jsou ovšem nerozpustné. Jak tedy poznáme (dokážeme), že Dy₂O₃ je zásadotvorný? Je-li to vhodné, dokumentujte své zdůvodnění příslušnou rovnicí.
8. Nerad bych, aby vznikl dojem, že lanthanoidy se sice mnohdy chovají stejně jako běžnější (známější) prvky, ale jinak nám k ničemu nejsou. Na závěr mi proto napište, jaké je běžné použití Ln či jejich sloučenin. Uveďte dvě odlišná použití.

Úloha č. 4: Sud**9 bodů**

Autoři: Karel Berka a Pavla Spáčilová

*doktor: Ze sedmýho?**Karel: Z jinýho nepiju. Ze šestýho je ještě moc málo a z osmýho už moc studené.**— na motivy filmu Vesničko má středisková*

Jenže co dělat, když zrovna nemáte v parném létě k dispozici sedmý schod? Jednou z možností je použít samochladící sud. Jde o trojplášťový sud, kde první plášť ukrývá pivo, druhý plášť trošku vody a třetí plášť skrývá evakuovaný zeolit. Stisknutím páčky se ve druhém plášti otevře otvor a sud začne chladit.



Obrázek 1: Nákres pláště samochladícího sudu

1. Vysvětlete, proč se začne po stisknutí páčky pivo chladit.
2. Fungovalo by chlazení sudu, kdyby nebyl zeolit částečně evakuovaný?
3. Proč se při chlazení piva zahřívá vnější plášť sudu?
4. Co je to zeolit? Čím se vyznačuje a k čemu se používá?
5. Proč mají zeolity velký povrch?

6. Vypočítejte, kolik je v druhém plášti zapotřebí vody k ochlazení 20 l piva z 35 °C na 7 °C, tedy na teplotu „sedmého schodu“ do 1 hodiny. Použijte chuťově nepříjemnou aproximaci — pivo považujte za vodu. Předpokládejte dále, že molární tepelná kapacita kapalného piva při konstantním objemu je stejná jako molární tepelná kapacita vody při konstantním tlaku.
7. Na kolik stupňů se přitom ohřeje plášť? Předpokládejte, že ohřátý sud ztrácí každou vteřinu 1,1 kJ tepelnou výměnou se vzduchem. Zeolit váží 10 kg a ocelový sud sám váží 10 kg.
8. Proč lze použít předpoklad stejných hodnot tepelných kapacit?
9. Jak jinak byste v létě chladili pivo, ledničku či mrazničku nemajíce?
10. Proč je pěna i na černém pivu bílá?
11. Píšeme správně „samochladící sud“ v úvodu, nebo „samochladicí sud“ v popisku obrázku?

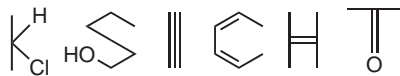
Potřebné údaje

veličina	hodnota
$\Delta_{l \rightarrow g} H$ voda	43,56 kJ mol ⁻¹
$\Delta_{\text{adsorpce}} H$ zeolit	-85,1 kJ mol ⁻¹ H ₂ O
$C_{p,m}$ voda (l)	75,29 J K ⁻¹ mol ⁻¹
C_p zeolit (s)	2,21 J K ⁻¹ g ⁻¹
C_p ocel (s)	0,47 J K ⁻¹ g ⁻¹
ρ pivo	1,00 g cm ⁻³

Tabulka 1: Potřebné konstanty pro sud při 35 °C

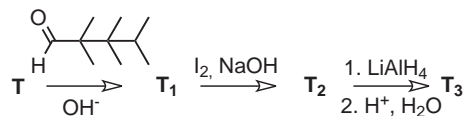
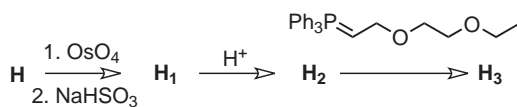
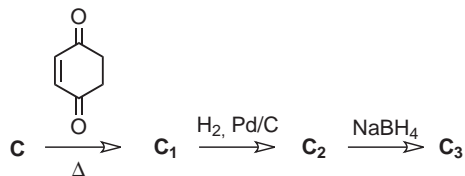
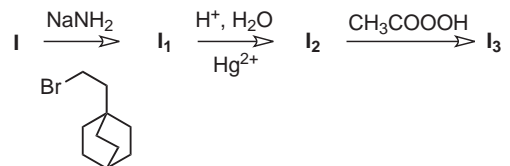
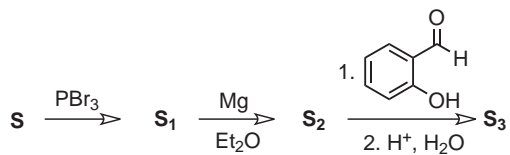
Úloha č. 5: KSICHTí syntéza**13 bodů**

Autor: Pavla Spáčilová



Tam, kde laik vidí nápis KSICHT, bystrý chemik vidí řádku sloučenin.

1. Nazvěte všechna písmenka jejich chemickými názvy.
2. S písmenky proveďte reakce uvedené ve schématu 1 a doplňte do něj všechny produkty.
Nápověda: Konečné produkty **X₃** obsahují vždy 12 uhlíků a 2 kyslíky.
3. Každý reakční krok pojmenujte (např. dehydratace, Claisenova kondenzace).
4. U konečných produktů klesá od **K** k **T** určitá „veličina“ či spíše vlastnost sloučeniny. Jakým číslem tuto „veličinu“ popisujeme a jak se vypočítá?



Obrázek 1: Reakční schéma

Řešení úloh 1. série 7. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Chemtris

6 bodů

Autoři: Luděk Míka a Pavel Řezanka

1. Správně vyplněná tabulka chemtrisu:

	Ar								
	Ne	F	I						
Bi	He	Rn	Xe	Kr	Ni				
Pb	B	C	N	O	Co	Rh			
Tl		Y	Sc		Fe			Re	
Hg	Ge	As	Ti	Rb	K			W	
In	Sn		V	La	Ca	Mg	Ta		
	At	Mn	Ra	Ac	Rf			Hf	
Te	Po	Tc	Ru		Db	Zn	Cd		
Sb	Zr		Os	Ga	Sg	Cu	Ag		
	Nb	P	Si	Al	Bh	Cl	Br		
Ds	Mo	Cr	Pd		Hs	S	Se		
Rg	Au	Ir	Pt	Be	Fr	Cs			
Uub		Mt	H	Li	Na	Ba	Sr		

NEXT

SCORE

000000

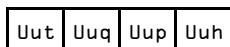
LEVEL

1

GAME OVER

2. Zpětně sestavená periodická tabulka prvků je nakreslena na následující straně na obrázku 1.

3. Existuje pouze jedno řešení:



4. Jedná se o ${}_{118}\text{Uuo}$.

Otázky 1 a 2 dohromady 4,9 bodu, otázka 3 – 1 bod a otázka 4 – 0,1 bodu. Celkem 6 bodů.

He																	Ne				
																		F	Cl	Ar	
																		N	S	Br	Kr
																		C	P	Se	Xe
																		B	As	Te	Rn
																		Al	Sb	Po	
																		Si	Bi		
																		Ge	Pb		
																		Ga	Tl		
																		In	Pb		
																		Zn	Cd		
																		Cu	Hg		
																		Ni	Au		
																		Co	Pt		
																		Fe	Ir		
																		Mn	Os		
																		Cr	Hs		
																		V	Bh		
																		Ti	Sg		
																		Sc	Rf		
																		Y	Db		
																		Zr	Hf		
																		Nb	Ta		
																		Mo	W		
																		Tc	Re		
																		Mn	Bh		
																		Fe	Hs		
																		Co	Mt		
																		Ni	Ds		
																		Cu	Rg		
																		Zn	Uub		
H	Li	Be	Na	Mg	K	Ca	Sr	Rb	Cs	Fr											

Obrázek 1: Zpětně sestavená periodická tabulka prvků

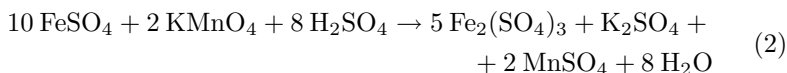
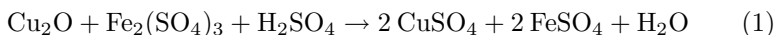
Literatura

1. KSICHTÍ šátek s periodickou tabulkou prvků
2. <http://www.webelements.com/>

Úloha č. 2: In vino veritas**7 bodů**

Autor: Jana Zikmundová

- Vinný kámen je hydrogenvinán draselný. Je rozpustný ve vodě (i moštu), ale ne v alkoholických roztocích. Při kvašení se tedy s rostoucí koncentrací ethanolu sráží. Jeho rozpustnost se také snižuje s klesající teplotou. Samotný fakt, že víno obsahuje kyselinu vinnou i draslík není postačující důvod.
- Vyloučená sraženina je oxid měďný Cu_2O . Probíhající reakce:



- Nejprve je třeba přepočíst spotřebu roztoku manganistanu o koncentraci $0,019 \text{ mol dm}^{-3}$ na požadovanou tabelovanou koncentraci $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$: $V_0 = \frac{0,019}{0,02} \cdot 7,7 = 7,315 \text{ ml}$. Najdeme v tabulce krajní body okolo této hodnoty a lineární interpolací (nebo z rovnice regrese) získáme rovnici přímky $m = 3,5 \cdot V_0 - 2,5$. Z té již snadno vypočítáme hmotnost invertního cukru ve 20 ml zředěného vína: $m = 23,1 \text{ mg}$. V 10 ml neředěného vína bylo tedy $m_{\text{VZ}} = m \cdot \frac{5}{2} = 57,8 \text{ mg}$, což odpovídá koncentraci $5,78 \text{ mg ml}^{-1}$. Víno bylo opravdu polosuché.
- Touto metodou se stanovují pouze redukující cukry, což sacharosa není. Její obsah lze zjistit z porovnání výsledků normálního stanovení a stanovení po tzv. inverzi, což je hydrolyza na glukosu a fruktosu (obě redukující).
- Všechny tyto cukry zároveň lze stanovit kapalinovou chromatografií (obvykle s refraktometrickou detekcí).
- Výsledek by se lišil, protože fenolftalein má oblast barevného přechodu při pH 8,2–10, takže spotřeba hydroxidu a tudíž i kyselost zjištěná titrací na fenolftalein by byla vyšší.
- Potenciometrické stanovení, protože lze použít i na červená vína, u kterých není barevný přechod indikátoru moc patrný.

Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 1,5 bodu, otázka 3 – 2 body, otázka 4 – 1 bod, otázka 5 – 0,5 bodu, otázka 6 – 1 bod a otázka 7 – 0,5 bodu. Celkem 7 bodů.

Literatura: ČSN 56 0216-8, Vyhláška ministerstva zemědělství 299/2000 Sb.

Úloha č. 3: Barvy od A do C**10 bodů**

Autoři: Kateřina Heczková a Pavla Spáčilová

Část A

1. Tashiro je směs methylenové modři v poměru 2:1. Před bodem ekvivalence je roztok zelený, v bodě ekvivalence šedý a za bodem ekvivalence fialový. Princip fungování acidobazického indikátoru spočívá v tom, že indikátor je slabá kyselina nebo báze, u které se liší zbarvení disociované (A^- , resp. B) a nedisociované formy (HA , resp. BH^+). V závislosti na pH se tedy zbarvení roztoku indikátoru mění, neboť se mění i zastoupení jednotlivých forem indikátoru v roztoku.

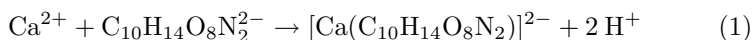


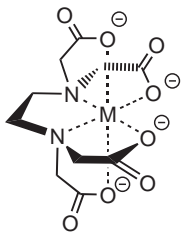
Obrázek 1: Indikátory methylenová modř a methylčerveně

2. V bodě ekvivalence se změni zbarvení z růžové na fialovou. Metalochromní indikátory tvoří se stanovovanými ionty komplexy, které mají odlišnou barvu než volný indikátor. Na začátku titrace vytvoří přidání indikátoru malé množství komplexu s kovem (růžové zbarvení). Během titrace volné kovové ionty tvoří komplex s odměrným činidlem. Jakmile jsou všechny volné ionty kovu spotřebovány, vytěsni chelaton kovové ionty i z komplexu s indikátorem (chelatonáty jsou stabilnější než komplexy kovu a indikátoru) a v roztoku se objeví volný indikátor (fialové zbarvení). To vede ke změně zbarvení roztoku v ekvivalenci. Ke vzorku se přidává hydroxid, protože stabilita chelatonátů závisí na pH. Vzhledem k tomu, že metalochromní indikátory jsou často také indikátory acidobazické, je nutno zamezit změnám pH v průběhu stanovení. V neposlední řadě přidávek NaOH vede k vysrážení hořečnatých iontů (které v minerálce určitě budou obsaženy) jako $Mg(OH)_2$ a ty pak nemohou interferovat při stanovení.

$$c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}; V_1 = 8,93 \text{ ml}; V_2 = 8,97 \text{ ml}; V_{\text{vzorek}} = 15 \text{ ml}$$

Vápenaté ionty tvoří komplexy s chelatonem v poměru 1:1. Ostatně to platí pro všechny kovové ionty (viz obrázek 2).





Obrázek 2: Komplex kovového iontu s chelatonem

$$n(\text{chelaton}) = n(\text{Ca}) \quad (2)$$

$$c \cdot \bar{V} = \frac{x \cdot V_{\text{vzorek}}}{M(\text{Ca})} \quad (3)$$

Vyjádřením hmotnostní koncentrace vápníku x získáme:

$$x = \frac{c \cdot \bar{V} \cdot M(\text{Ca})}{V_{\text{vzorek}}} = \frac{0,01 \cdot 8,95 \cdot 10^{-3} \cdot 40}{15 \cdot 10^{-3}} = 239 \text{ mg l}^{-1} \quad (4)$$

Tato hodnota odpovídá jisté slané minerální vodě z Vizovic.

3. Principem kolorimetrie je vizuální porovnávání intenzity zbarvení vzorku a standardu. Využívají se dva přístupy. Prvním je metoda porovnávací – porovnává zbarvení vzorku a sady standardů o různé koncentraci při stejné tloušťce absorpční vrstvy. Druhým je metoda vyrovnávací – měníme tloušťku absorbující vrstvy, dokud nedosáhneme shodné intenzity zbarvení a pak pomocí vzorce spočítáme koncentraci stanovované složky. Hlavní nevýhodou této metody je dlouhá doba analýzy a potom také nedostatečná přesnost, protože každý člověk vnímá barvy trochu jinak. Proto se v současnosti prakticky nepoužívá.

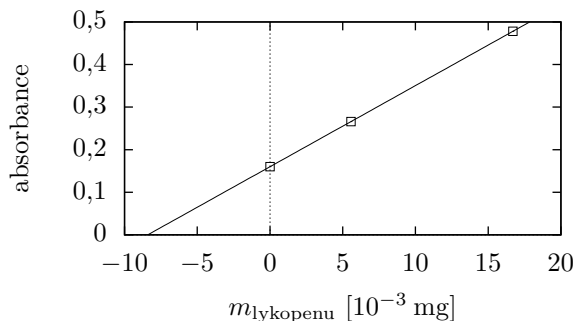
4. Koncentrace standardního roztoku:

$m = 167 \text{ mg}$, $V = 10 \text{ ml}$, ředěno $3\times$ a pak $100\times$

$$c_{m,st} = \frac{m}{V \cdot 3 \cdot 100} = \frac{167}{0,010 \cdot 3 \cdot 100} = 55,67 \text{ mg l}^{-1} \quad (5)$$

Vzhledem k tomu, že všechny tři měřené roztoky mají stejný objem a měřili jsme v kyvetě stejných rozměrů, můžeme Lambertův-Beerův zákon, který říká, že absorbance je úměrná koncentraci roztoku a optické dráze, zjednodušit a prohlásit, že absorbance je v našem případě přímo úměrná hmotnosti lykopenu obsaženého v měřeném roztoku. Z toho vyplývá následující:

Víme-li, o kolik se zvýší hodnota absorpance, když jsme obsah lykopenu v měřeném roztoku zvýšili o známé množství, můžeme vypočítat, jakému množství lykopenu odpovídá absorpance roztoku č. 1, do kterého standardní roztok lykopenu nebyl přidán. Máme štěstí, že námi naměřené výsledky vynesené do grafu leží na přímce a můžeme tedy k výpočtu použít libovolnou z hodnot absorpancí roztoků č. 2 a 3.



Obrázek 3: Graf závislosti absorpance na hmotnosti přidaného lykopenu; průsečík s osou x představuje v absolutní hodnotě hmotnost lykopenu ve vzorku

$$A_2 - A_1 = k \cdot m_{2,\text{lyko}} = k \cdot V_{2,\text{st}} \cdot c_{m,\text{st}} \quad (6)$$

$$k = \frac{0,266 - 0,160}{10 - 4 \cdot 55,67} = 19,04 \text{ mg}^{-1} \quad (7)$$

$$m_{1,\text{lyko}} = \frac{A_1}{k} = \frac{0,160}{19,04} = 8,40 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \quad (8)$$

Vypočetli jsme, kolik lykopenu se nachází v roztoku č. 1. Nyní je již snadné vypočítat, kolik lykopenu se nacházelo v hexanovém extraktu z rajčatového protlaku a jaké množství lykopenu je obsaženo v 1 kg protlaku.

$V_{1,\text{vz}} = 2 \text{ ml}$; $V_{\text{celk}} = 20 \text{ ml}$; $m_{\text{protlak}} = 5 \text{ g}$; $m_{\text{kg}} = 1 \text{ kg}$

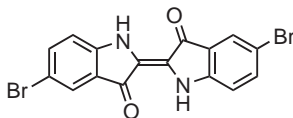
$$m_{\text{celk,lyko}} = \frac{m_{1,\text{lyko}} \cdot V_{\text{celk}}}{V_{1,\text{vz}}} = \frac{8,40 \cdot 10^{-3} \cdot 20}{2} = 8,40 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \quad (9)$$

$$m_{\text{kg,lyko}} = \frac{m_{\text{celk,lyko}} \cdot m_{\text{kg}}}{m_{\text{protlak}}} = \frac{8,40 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6}{5 \cdot 10^3} = 16,8 \text{ mg} \quad (10)$$

Jeden kilogram rajčatového protlaku obsahuje 16,8 mg lykopenu. Z toho plyne, že kapsle lykopenu v sobě obsahuje lykopenu ze zhruba 10 kg protlaku.

Část B

5. *Murex* je latinský název pro mořského plže ostranku, ze kterého se již v antických dobách získávalo barvivo zvané tyrský purpur. Chemicky jde o 6,6'-dibromindigo (viz obrázek 4).



Obrázek 4: Tyrský purpur

6. Jedná se o karmín, neboli košenilu. Toto barvivo se získává ze sušených oplodněných samiček červce nopálového (*Dactylopius coccus*), hmyzu příbuzného našim pulklicím.
7. *Lapis lazuli* není minerál, ale hornina, jejíž složení se různí. Obsahuje lazurit, kalcit, hauynit, sodalit a pyrit. Nejčastěji se však chemické složení *lapis lazuli* popisuje takto: $(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S}, \text{SO}_4, \text{Cl})$. Vyrábělo se z něj barvivo ultramarín.
8. Barva je známá pod názvem olověná běloba. Je to směs uhličitanu olovnatého a hydroxidu olovnatého a je jedovatá. Zešednutí barvy je způsobeno reakcí s H_2S , čímž vzniká PbS , který je černý.

Část C

9. Výroba se liší ve fázi sušení sladu. Podle toho, při jaké teplotě se slad suší, vznikají slady pro tmavá a světlá piva. Slad pro světlé pivo se suší při 80°C , ale pro tmavé až při 105°C , čímž se cukr mění na tmavý karamel. Některá tmavá piva jsou barvena kuléry (tekutými karamely).
10. Na podzim končí fotosyntetická aktivita stromů. V listech, přesněji v chloroplastech, je chlorofyl degradován a začínou převládat jiná listová barviva (xantofyly, karotenoidy, ...).
11. Hnědnutí prstů způsobuje juglon. Skvrny odstraníme nejlépe kyselinou citronovou, ale postačí i obyčejný citron.

Otázka 1 – 0,9 bodu, otázka 2 – 2,5 bodu, otázka 3 – 0,6 bodu, otázka 4 – 2,2 bodu, otázka 5 – 0,8 bodu, otázka 6 – 0,6 bodu, otázka 7 – 0,6 bodu, otázka 8 – 0,6 bodu, otázka 9 – 0,4 bodu, otázka 10 – 0,2 bodu a otázka 11 – 0,6 bodu. Celkem 10 bodů.

Úloha č. 4: N₂ (l) reloaded – Kapalný dusík II**13 bodů**

Autoři: Radek Matuška a Petra Havlíková

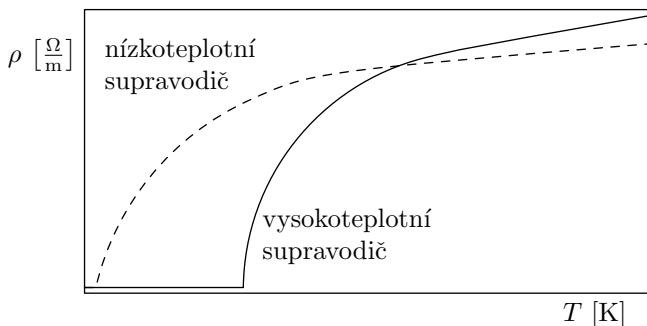
- Jedná se o klasický případ Leidenfrostova jevu. Kapičky dusíku se sice odpařují, ale plyn kolem kapičky tvoří málo tepelně vodivý obal, přes který je další vypařování zpomalováno. Jev je pojmenován po Johannu Gottlobu Leidenfrostovi.
- Leidenfrostův jev lze pozorovat na kapkách vody, které se vylíjí na horkou plotnu a „pobíhají“ po ní.
- Jev bude tím intenzivnější, čím teplejší bude podložka. Dojde totiž k daleko rychlejšímu vytvoření plynného obalu kapky. Rovněž je to spjato s velikostí kapky.
- Ano, samozřejmě je to dobré vysvětlení. Veličina, která nám říká, jak moc dobře kapalina „teče“, je dynamická viskozita (η). Čím je její hodnota vyšší, tím více vazká je daná kapalina.
- Nádoba s tekutým dusíkem ani dusík v ní nejsou nijak nebezpečné, protože vzduchu, kterým se dusík zředí, je veliké množství. Otrava odpařujícím se dusíkem je tedy prakticky nemožná. Riziko by hrozilo pouze v případě, že bychom z místnosti odčerpávali kyslík, což je ostatně poměrně utopická představa.
- Jedná se o „zviditelněné“ vodní páry, kterým je dusíkem odebíráno teplo, a kondenzují tak na mikroskopické kapičky, jež se projevují jako mlha.
- Mlhy bude více, pokud voda bude teplejší – ta má totiž vyšší tenzi par (laicky řečeno páry bude více) a kondenzát bude tedy lépe vidět.
- Hmotnost dusíku, který jsme do láhve nalili, je $m_{\text{N}_2} = \rho_{\text{N}_2} \cdot V_{\text{N}_2}$. Látkové množství, které tomu odpovídá je $n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{\rho_{\text{N}_2} \cdot V_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}}$. Podle stavové rovnice ideálního plynu $pV = nRT$ bude tlak plynu, který z kapalného dusíku vznikne, dán vztahem

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{1}{V_{\text{PET}}} \cdot \frac{\rho_{\text{N}_2} \cdot V_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} \cdot RT = \\
 &= \frac{1}{1,5 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{804 \cdot 1300 \cdot 10^{-6}}{28,0134 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,314 \cdot 220 = 45,5 \text{ MPa.}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

- Potřebný vztah získáme z identického vztahu z předchozího úkolu vyjádřením objemu tekutého dusíku a nahrazením tlaku mezí pevnosti:

$$\begin{aligned}
 (V_{N_2})_{\max} &= \frac{\mu V_{\text{PET}} M_{N_2}}{RT \rho_{N_2}} = \\
 &= \frac{13 \cdot 10^6 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 28,0134}{8,314 \cdot 220 \cdot 0,804} = 371 \text{ cm}^3
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

10. Ochlazením vzduchu v míčku vznikne podtlak, který umožní nasátí tekutého dusíku do balonku.
11. Důvod je prostý – odpařující se dusík uniká z míčku otvorem a vytváří tak jakýsi primitivní reaktivní pohon.
12. Jedná se o Meissnerův jev.
13. Supravodiče jsou látky, které pod určitou teplotou T_c (teplota supravodivého přechodu) nevykazují žádný měrný elektrický odpor a jsou schopny se svého objemu vytěsnit vnější magnetické pole, s čímž souvisí řada dalších zajímavých vlastností. Rozlišení supravodičů na vysokoteplotní a nízkoteplotní je spojeno (nejen) s jejich teplotou supravodivého přechodu. Nízkoteplotní supravodiče vykazují supravodivost zhruba jen do 23 K, zatímco u vysokoteplotních je supravodivost pozorována až do cca 140 K.
14. Graf závislosti měrného odporu supravodičů na teplotě je na následujícím obrázku. Je z něho patrné, že nízkoteplotní supravodiče potřebují jako chladič médium kapalné helium, kdežto těm vysokoteplotním stačí kapalný dusík, který je z ekonomického hlediska daleko výhodnější a snadněji dostupnější.



Obrázek 1: Graf závislosti měrného odporu různých druhů supravodičů

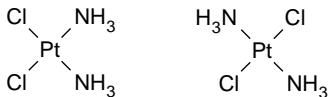
15. Jedná se o supravodič $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.
16. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ je tzv. supravodič druhého druhu. Tyto supravodiče nevytěsňují magnetické pole úplně; zůstává v nich v podobě jakýchsi malých vírů. Magnetické indukční čáry v okolí supravodiče v podstatě „zamrznou“, a magnet se na nich právě proto může vznášet. Z tohoto důvodu je možné magnet na supravodič i zavěsit (situace je totiž symetrická). A jen pro úplnost – supravodiče prvního druhu jsou takové, které magnetické pole ze svého objemu vytěsňují úplně.
17. Kdyby se supravodič ohřál nad kritickou teplotu, ztratil by své supravodivé vlastnosti a efekt levitace by vymizel. Je nutné supravodič udržovat pod teplotou supravodivého přechodu.
18. Cena tekutého dusíku na trhu se pohybuje mezi \$0,5 a \$2 za jeden litr (záleží na čistotě plynu, dodavateli, poplatcích za dopravu atp.). V přepočtu na kurs koruny vůči dolaru (zhruba 1 USD = 20 CZK dne 1. 12. 2008) vychází tedy cena cca 10–40 Kč za litr. Spodní hranice je srovnatelná např. s cenou mléka, piva apod., horní hranice s vínem nevalné kvality.

Otázka 1 – 1 bod, otázka 2 – 0,5 bodu, otázka 3 – 1 bod, otázka 4 – 0,5 bodu, otázka 5 – 0,5 bodu, otázka 6 – 0,5 bodu, otázka 7 – 0,5 bodu, otázka 8 – 1,5 bodu, otázka 9 – 1 bod; otázka 10 – 0,5 bodu, otázka 11 – 0,5 bodu, otázka 12 – 0,5 bodu, otázka 13 – 0,5 bodu, otázka 14 – 1,5 bodu, otázka 15 – 0,5 bodu, otázka 16 – 1 bod; otázka 17 – 0,5 bodu a otázka 18 – 0,5 bodu. Celkem 13 bodů.

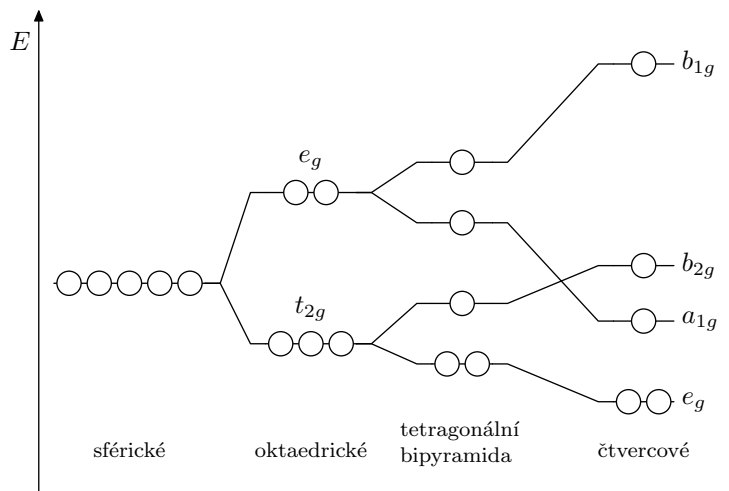
Úloha č. 5: Anorganické cytostatikum**17 bodů**

Autor: Radek Matuška

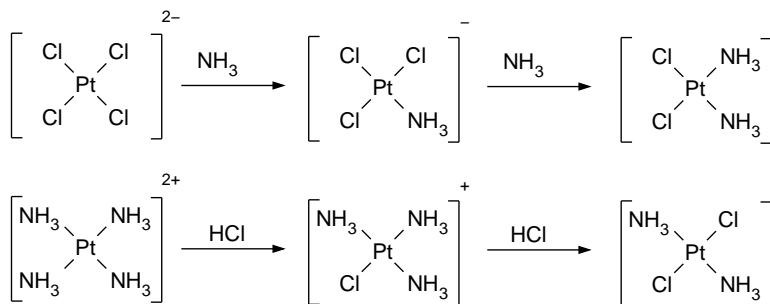
1. Geometrické izomery *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] a *trans*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]:



2. Diammin-dichloroplatnaté komplexy mají čtvercový tvar. Komplexy s koordinačním číslem 4 mohou v zásadě zaujmout dvě geometrie – čtvercovou a tetraedrickou. Ta tetraedrická se vyskytuje téměř u všech centrálních atomů. Pouze u těch s konfigurací d^8 , což je náš případ, se uplatňuje čtvercová geometrie (ale ne vždy). Energetická výhodnost čtvercové geometrie okolí centrálního atomu u iontů s konfigurací d^8 je způsobena stabilizační energií ligandového pole. Obsazené d -orbitály se ve čtvercovém poli štěpí tak, že obsazení elektronů ve vzniklých orbitalech je pro některé ligandy daleko výhodnější než umístění v tetraedrickém uspořádání. Viz obrázek 1. Tatáž úvaha je možná např. pro centrální atomy Pd(II), Pt(II) a (ne vždy) Ni(II).
3. Správná cesta je syntéza z tetrachloroplatnatanů. Pokud uvážíme amonólýzu pouze do prvního stupně, dostaneme monoammin-trichloroplatnatan. Ten obsahuje tři chloridy, z nichž dva mají daleko silnější *trans*-efekt než amoniak. Každý z těchto chlorů řídí další amonólýzu do polohy *trans* od sebe samého, tedy vždy do *cis* vzhledem k amoniaku. Vznikne tedy požadovaný *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. Pokud bychom provedli syntézu reakcí chlorovodíku s tetraamminplatnatou solí, dostali bychom v prvním stupni triammin-chloroplatnatý kation, v němž má opět chlor silnější *trans*-efekt, a proto bude řídit další substituci Cl za NH₃ do polohy *trans* od sebe, čímž nám vznikne *trans*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. Ale k tomu tajemnému *trans*-efektu. Je to jev, kdy daná skupina ve čtvercově-planárním komplexu umožňuje snadnou substituci do polohy *trans* vzhledem k sobě samé. Čím silnější *trans*-efekt je, tím snadněji substituce do polohy *trans* probíhá.
4. Náš komplex snadno najdeme pod heslem „cisplatina“ nebo „cisplatin“.
5. Kation platnatý má elektronovou konfiguraci $6s^05d^8$. Pro elektrony ve čtvercovém poli bude výhodnější obsadit spárovanými elektrony hladinu b_{2g} , než nespárovaným elektronem obsazovat vysoko umístěný orbital b_{1g} . Jednoduše řečeno párovačí energie elektronů je daleko menší, než energie, kterou by jeden elektron musel disponovat, aby se nespárovaný dostal na vyšší hladinu. Komplex je tedy diamagnetický.

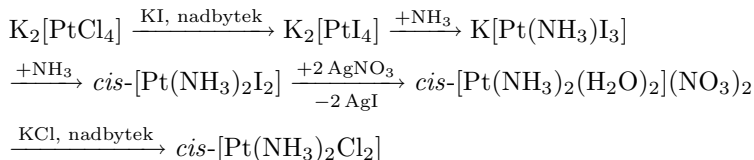


Obrázek 1: Štěpení d-orbitalů ve čtvercovém poli

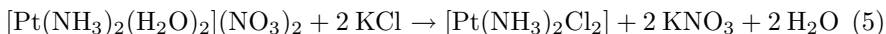
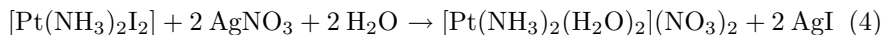
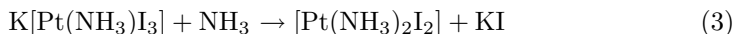
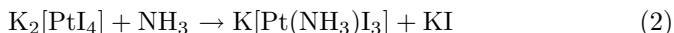
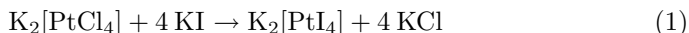
Obrázek 2: *trans*-efekt při přípravě $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

6. Poprvé tuto látku připravil Michel Peyrone, po němž se $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ jmenuje „Peyroneho sůl“.

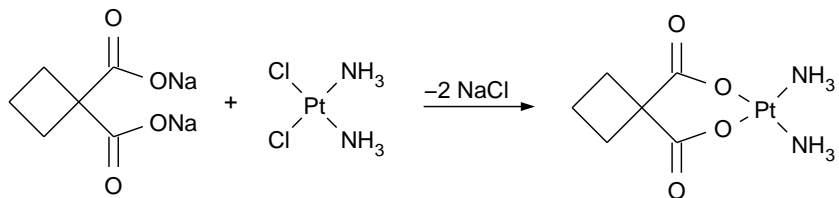
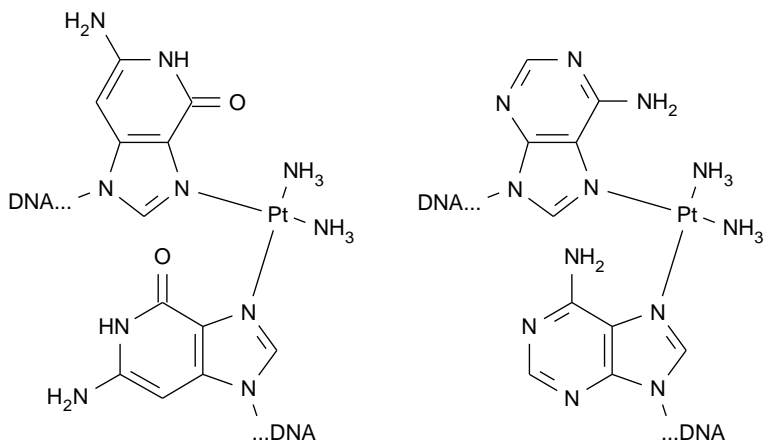
7.



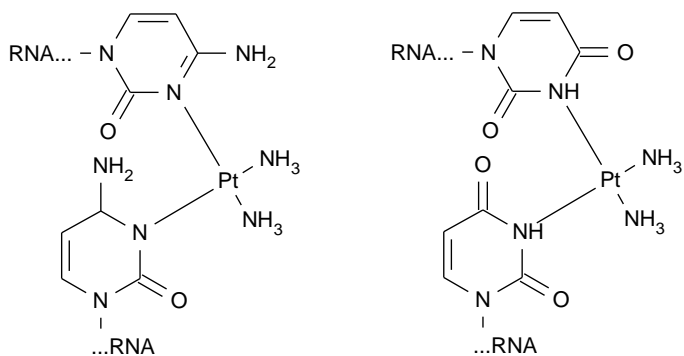
Rovnice probíhajících dějů jsou tyto:



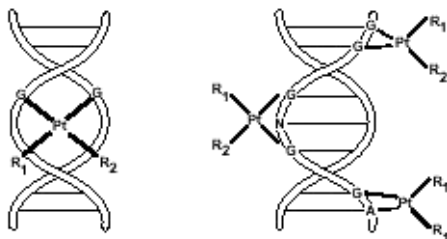
8. Jodid draselný se přidává z toho důvodu, že jodidový ligand má daleko silnější *trans*-efekt než chloridový a výtěžky reakce pro *cis* derivát jsou pak vyšší. V nadbytku se musí přidat proto, aby byl schopen substituovat všechny chloridové ligandy na platině.
9. Komplex diammin-(cyklobutan-1,1-dikarboxyláto)platnatý (též zvaný karboplatina). Nejschůdnější bude pravděpodobně příprava z disodné soli cyklobutan-1,1-dikarboxylové kyseliny a cisplatinu, jak naznačuje následující schéma na obrázku 3. Někteří z vás si jistě všimli, že příprava karboplatiny jde proti již dříve popsanému *trans*-efektu. Při této syntéze je však popis skutečnosti ještě o něco komplikovanější, a proto se spokojíme s vysvětlením, že chloridové ionty snáze v tomto případě podstoupí substituci (za tvorby vysoce stabilního NaCl), než je tomu u amoniaků.
10. Reaktivním aquakomplexem je $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, který snadno odštěpuje molekuly vody a váže se na N7 purinových nebo N3 pyrimidinových bází. Struktury komplexů cisplatinu a jednotlivých bází viz obrázek 4.
11. Komplexy s jednotlivými bázemi viz obrázek 5.
12. Celkový účinek na DNA/RNA je takový, že dojde ke spojení zbytků buď v rámci jednoho vlákna nukleové kyseliny (častější případ), nebo obou vláken. Takto pozměněná DNA/RNA pak již nemůže být čtena enzymy (DNA/RNA polymerasou), jejichž činnost je nutná pro replikaci a transkripci a tedy rozmnožení buňky. Pro nákres vizte obrázek 6.

Obrázek 3: Příprava *cis*-[Pt(NH₃)₂(CBDCA)]

Obrázek 4: Komplexy cisplatiny s guaninem a adeninem



Obrázek 5: Komplexy cisplatiny s cytosinem a uracilem



Obrázek 6: Působení cisplatiny

13. *trans*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] nebude mít podobný účinek, protože nemá vhodnou geometrii pro vytvoření komplexů s bázemi tak, jak jsou uspořádány v DNA/RNA.
14. Převážná část cisplatiny se z těla odbourává renálně, tedy přes ledviny.
15. Hlavním nežádoucím účinkem je vysoká nefrotoxicita. Dávky cisplatiny jsou při terapii vždy měněny podle kreatininové clearance, která indikuje správnou funkci ledvin. Dále se jedná o neurotoxicitu, ototoxicitu (může vyústit až ve ztrátu sluchu), ztrátu vlasů, nauseu a zvracení. Ve vzácných případech se vyskytuje hypomagnesemie a hypokalemie (nedostatek hořčíku a draslíku). Nefrotoxicita je důsledkem hromadění cisplatiny v ledvinách a z toho plynoucí inhibice obnovy enzymů nutných pro správnou funkci ledvin.
16. Látka *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] má v organismu poměrně vysoký poločas (uvádí se kolem 70 hodin), zatímco látka *cis*-[Pt(NH₃)₂(CBDCA)] pouze kolem 5 hodin, takže v těle má sice podobný efekt jako cisplatin, ale nezatěžuje jej tak dlouho, aby došlo k vážnějšímu poškození orgánů. Zároveň je látka *cis*-[Pt(NH₃)₂(CBDCA)] odbourávána na méně toxické metabolity již při průchodu krevním řečištěm, takže tolik nepoškozuje ledviny.

Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 1 bod, otázka 3 – 1,5 bodu, otázka 4 – 0,5 bodu, otázka 5 – 1 bod, otázka 6 – 0,5 bodu, otázka 7 – 2,5 bodu, otázka 8 – 1 bod, otázka 9 – 2 body, otázka 10 – 1 bod, otázka 11 – 1,5 bodu, otázka 12 – 1,5 bodu, otázka 13 – 1 bod, otázka 14 – 0,5 bodu, otázka 15 – 0,5 bodu a otázka 16 – 0,5 bodu. Celkem 17 bodů.

Seriál – Nanočástice II

Autor: Pavel Řezanka

Charakterizace

Jak již bylo zmíněno v prvním díle tohoto seriálu, vlastnosti a využití nanočástic závisí na jejich rozměrech a také na následné modifikaci jejich povrchu. Tyto vlastnosti je třeba kvalitativně a kvantitativně popsat. K tomuto účelu se používá řada instrumentálních analytických metod.

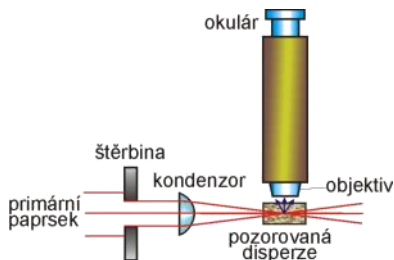
Pro předběžnou charakterizaci nanočástic přináší řadu cenných informací mikroskopická pozorovací technika. První pozorování objektů v „nanoměřítku“ proběhla začátkem dvacátého století a jsou spjata především s nositelem Nobelovy ceny za chemii (1925) Richardem Adolfem Zsigmondy, který k pozorování koloidních roztoků používal ultramikroskopii. Mezi další široce používané techniky, které souvisí s rozvojem mikroskopie, patří mikroskopie atomových sil, například rastrovací tunelovací mikroskopie a transmisní elektronová mikroskopie. Vedle těchto poměrně sofistikovaných metod lze v řadě případů získat dostačující informaci i například metodou absorpční spektrometrie (UV-VIS spektrometrie) nebo elektrochemickými metodami.

Ultramikroskopie

Ultramikroskop (viz obrázek 1) je systém pro zobrazování extrémně malých objektů jako jsou koloidní částice, mlžné kapky nebo kouřové částice. Zobrazované objekty v kapalně nebo plynné suspenzi jsou umístěny na tmavém pozadí (často dovnitř absolutně černého tělesa) z jedné strany jsou osvětleny jasným světlem vstupujícím v úhlu pohledu – tzv. „Tyndallův kužel“. V tomto uspořádání tvoří objekty, které jsou příliš malé pro zobrazení běžnými metodami mikroskopie difrakční prstence, které jsou patrné jako světlé skvrny na tmavém pozadí. Z ultramikroskopického pozorování nelze zjistit tvar a velikost pozorovaných částic. Lze však dokázat jejich existenci jako zdrojů rozptýleného světla, spočítat je, stanovit střední velikost částice a sledovat jejich pohyb.

Aby bylo možno pozorovat disperzní systém ultramikroskopem, musí být roztoky dostatečně zředěny tak, aby vzdálenost mezi částicemi byla větší než rozlišovací schopnost mikroskopu, jinak by jednotlivé body splývaly. Částice musí mít vhodnou velikost. Nesmějí být ani příliš malé, ani příliš velké. V prvním případě by nebyly vidět pro malou intenzitu jimi rozptylovaného světla, ve druhém případě by pozorování rušily difrakční kruhy, které se tvoří okolo

větších částic. Indexy lomu disperzní fáze⁶ a disperzního prostředí⁷ musí být dostatečně rozdílné, jinak by částice byly málo zřetelné.



Obrázek 1: Schematické znázornění ultramikroskopu

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronový mikroskop (viz obrázek 2) zobrazuje předměty pomocí průchodu svazku elektronu skrz tenkou vrstvu zkoumaného vzorku.



Obrázek 2: Schéma transmisního elektronového mikroskopu

⁶http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/disperzni_faze.html

⁷http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/disperzni_prostredi.html

Paprsek elektronů je poté magnetickým polem fokusován přes systém čoček na fluorescenční stínítko, fotografický materiál nebo v případě většiny moderních přístrojů na senzorové pole CCD kamer. Díky tomu, že předmět je ozařován úzkým svazkem elektronů s vysokou energií dosahuje TEM vysokých rozlišovacích schopností a je vhodná především ke studiu krystalických materiálů. Tento mikroskop může být rovněž použit ve skenovací módu jako skenovací mikroskop (STEM – Scanning Transmission Electron Microscope). Vzorek musí být umístěn do vakua, což s sebou nese vyšší nároky na přípravu vzorku. Vlastní analýza koloidních roztoků spočívá v nanesení malého množství dostatečně zředěného roztoku na mřížku. Po odpaření rozpouštědla na vzduchu se mřížka umístí do mikroskopu. Při zvolení vhodné energie svazku lze odhadnout tloušťku vrstvy organického materiálu na povrchu nanočástic.

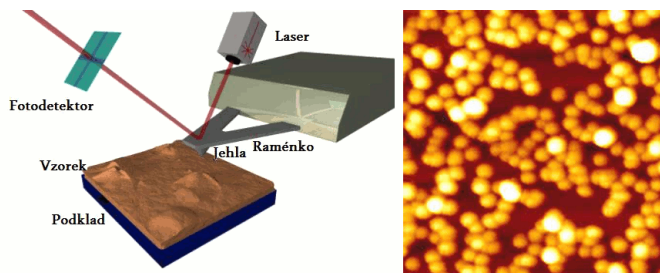
Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Umožňuje zobrazení povrchu skenováním vzorku pomocí elektronů s vysokou energií. Elektrony interagují s atomy vzorku za vzniku signálů, které s sebou nesou informace o jeho topografii, složení a některých dalších vlastnostech jako např. elektrické vodivosti. Typ informace závisí na typu signálu, který sledujeme, lze sledovat sekundární elektrony vyzářené vzorkem, rovněž také charakteristické roentgenovo záření, světelné záření (katodolumiscenci) nebo rozptýlené elektrony. SEM pracuje s vysokým vakuem, aby se zabránilo interakci atomů z atmosféry s primárními a sekundárními elektrony. Příprava vzorků koloidních roztoků je shodná jako v předchozím případě u TEM.

Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie vysokého rozlišení, která je založena na mapování atomárních sil na povrchu zkoumaného vzorku (viz obrázek 3).

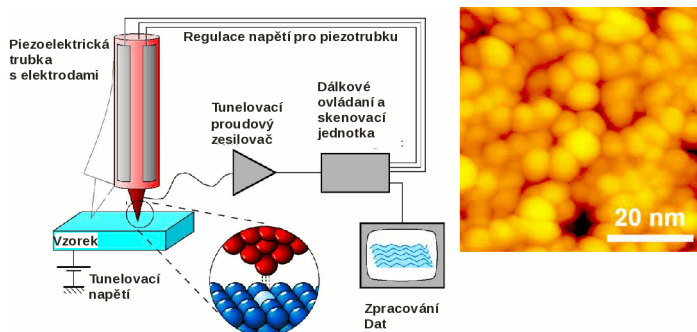
Mapování probíhá pomocí pružného raménka cantileveru, na jehož konci je ostrý hrot. Může být z různých materiálů, nejčastěji křemíku. Tento hrot může být taky modifikován, např. imobilizací magnetická částice či jiné vhodné molekuly. Působením van der Waalových, elektrostatických nebo magnetických sil dochází k ohýbání raménka, jehož pohyb je detekován laserovým paprskem. Odraz je poté zpracován pomocí výpočetní techniky a slouží pro sestavení obrazu sledovaného povrchu. Mikroskopie atomových sil rovněž nabízí řadu módů, ve kterých můžeme měření provádět (tapping mode, dotkový mód nebo nanolitografii). Tato metoda je také poměrně nenáročná z hlediska přípravy vzorku a umožňuje provádět měření bez větších omezení. Lze tak pracovat i s roztoky. Po relativně jednoduché přípravě vzorku lze provádět mapování povrchu imobilizovaných nanočástic zlata a stříbra.



Obrázek 3: Schéma mikroskopu atomových sil a výsledný snímek

Rastrovací tunelovací mikroskopie (STM)

Rastrovací tunelovací mikroskopie je založena na sledování změn potenciálu mezi sondou a vodivým vzorkem. Principem je udržování konstantní vzdálenosti mezi hrotem sondy a vzorkem (viz obrázek 4). Za vhodných podmínek lze také STM využít k manipulaci s jednotlivými atomy a molekulami. Tato metoda je limitovaná pouze tím, že sledovaný vzorek musí mít dostatečnou vodivost, aby bylo dosaženo tunelovacího proudu.



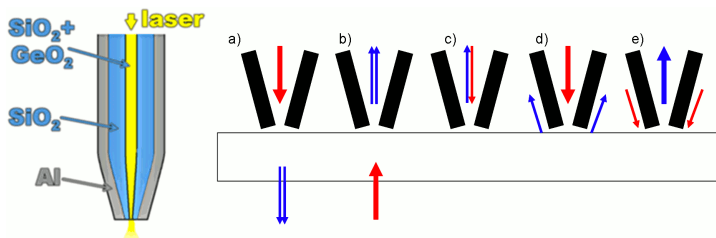
Obrázek 4: Schéma rastrovacího tunelovacího mikroskopu (vlevo). Vpravo: snímek nanočástic zlata o velikosti 5 nm pořizený pomocí (STM)

Optický skenovací mikroskop blízkých polí (NSOM/SNOM)

Je mikroskopická technika pro vyšetřování poruch povrchu pomocí evanescentní vlny, která je ke vzorku přiváděna pomocí úzkého hrotu (viz obrázek 5).

Tímto je přiveden signál velmi blízko sledovaného povrchu ($\ll \lambda$) a můžeme studovat různé vlastnosti jako index lomu, chemickou strukturu nebo místní povrchové napětí vzorku.

Složení a oxidační stav nanočástic mohou být zjištěny pomocí technik využívajících rentgenového záření.



Obrázek 5: Hrot SNOM mikroskopu a různé měřící režimy sondy a) transmisní, b) transmise s následnou reflexí signálu, c) reflexní měření, d) a e) měření rozptýleného záření

Fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Tato spektroskopická technika sloužící k měření elementárního složení vzorku, chemických a elektronických stavů jednotlivých stavů ve vzorku. K získání XPS spekter slouží roentgenovo záření o známé kinetické energii elektronů, kterým je vzorek sledován. XPS dosahuje velice nízkých detekčních limitů (řádově ppm). Z důvodu odstranění okolních rušivých vlivů je nutné měření provádět v ultra vysokém vakuu. Tato metoda je široce používána pro analýzu anorganických sloučenin, slitin kovů, polovodičů, polymerů, prvků, katalyzátorů, skla, keramiky, barviv, biologického materiálu, viskózních olejů, lepidel, modifikovaných materiálu a mnoha dalších vzorků.

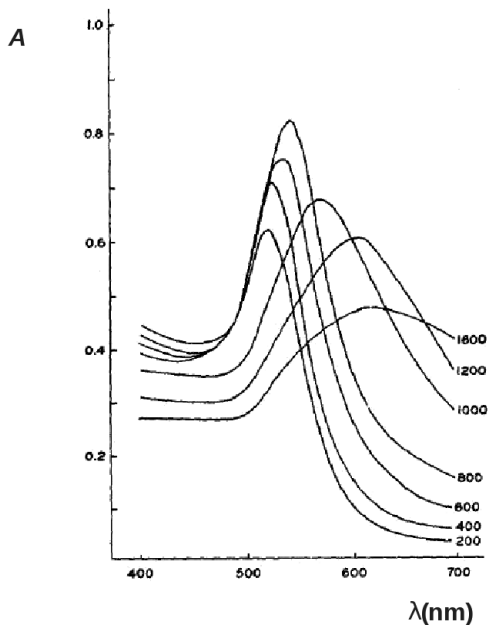
Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS)

Ramanova spektroskopie (RS) – je spektroskopická technika, používaná pro studium vibračních, rotačních a jiných nízkofrekvenčních vlastností systémů. Spočívá v neelastickém (Ramanově) rozptylu monochromatického světla, obvykle laserového, ve viditelné, blízké infračervené a ultrafialové části spektra. Velikost polarizovatelnosti vazeb v molekule určuje intenzitu a frekvenci ve spektru. Z něho lze usuzovat na chemické vazby v molekule. SERS (Surface

Enhanced Raman Scattering) tato metoda se od klasické RS liší tím, že využívá modifikace povrchu ušlechtilého kovů, na kterém jsou nanoseny zkoumané molekuly. Dochází k zesílení Ramanových signálů v řádech 10^4 – 10^6 , v některých systémech může být i větší. To může vést až ke schopnosti detekovat jednotlivé molekuly. Zvýšení citlivosti metody souvisí s tím, že u molekul v blízkosti nanočástic zlata nebo stříbra se projevuje povrchová plasmonová rezonance a svoji roli hrají i morfologické vlastnosti povrchu. Vzorčky nanočástic je možné měřit přímo v roztoku.

Spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti spektra (UV-Vis)

Tato metoda používá k měření vzorků světlo ve viditelné, UV a blízké infračervené oblasti. Energie toho záření je dostatečná na to, aby při absorpci docházelo k elektronickým přechodům. V případě UV-Vis absorpční spektroskopie měří přechody ze základního elektronového stavu do excitovaného.



Obrázek 6: Absorpční spektra nanočástic zlata pro různé velikosti nanočástic

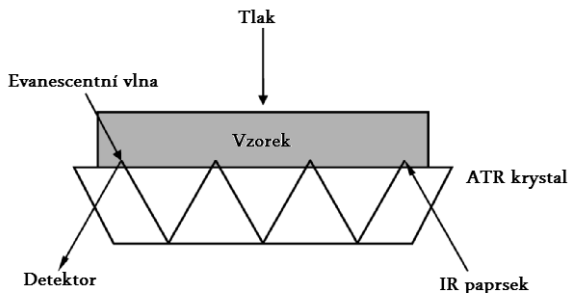
U nanočástic kovů můžeme pozorovat díky jejich rozměrům tzv. „plasmonovou rezonanci“, kdy dochází k oscilaci elektronů na povrchu nanočástic. Tato vlastnost je spjata s povrchem nanočástic, ale závisí i na dalších faktorech jako jsou prostředí a teplota. Absorbce záření různých vlnových délek lze s výhodou využít k rychlému přehledu velikosti vzniklých nanočástic v roztoku (za známých podmínek měření).

Roku 1908 spočítal Gustav Mie na základě Maxwellových rovnic absorpci a polarizační vlastnosti světla rozptýleného na mikročásticích. O rok později spočítal tyto vlastnosti i pro nanočástice. Tyto výpočty byly experimentálně ověřeny v padesátých letech (viz obrázek 6). Pro různé průměry nanočástic byla naměřena různá absorpční spektra. Touto metodou je možné přímé měření roztoku nanočástic.

Technika totální reflexe infračerveného záření (IR-ATR)

Je technika vhodná pro měření vzorků, které silně absorbují infračervené záření (vodné roztoky, emulze) je výhodná technika zeslabené totální reflexe (ATR – Attenuated Total Reflectance) nazývaná též jako technika vícenásobného zeslabeného vnitřního odrazu (FMIR – Frustrated Multiple Internal Reflectance). Jedná se o účinnou rychlou metodu, která vyžaduje minimální přípravu vzorku pro analýzu. Je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu. Krystal je zhotoven z materiálu o vysokém indexu lomu a má většinou planární uspořádání, ve tvaru lichoběžníkového hranolu. Používají se krystaly např. ze ZnSe, AgCl, Si, Ge, safíru, KRS-5 (směs halogenidů thallných). Dnes se jako standardní měřicí technika používá převážně lichoběžníkového ZnSe krystalu v horizontálním uspořádání. Paprsky jsou přiváděny do krystalu tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní splnil podmínky totálního odrazu. Měřený vzorek musí být s krystalem v dokonalém kontaktu. Záření proniká částečně do analyzovaného materiálu, a pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v odraženém světle zeslabena (viz obrázek 7). Penetrační hloubka do povrchu vzorku je řádově v jednotkách μm . ATR spektrum vzorku je ovlivněno vlnovou délkou infračerveného záření, poměrem indexů lomu měřeného vzorku a ATR krystalu, efektivní dráhou záření, úhlem dopadu záření na fázové rozhraní a kontaktem mezi měřeným vzorkem a ATR krystalem.

Pro měření vodných roztoků byla vyvinuta tzv. Circle Cell (Cylindrical Internal Reflection), která využívá kombinaci zrcadel, která přivádí paprsek na ATR krystal pod úhlem 45° . Obdobná zrcadla jsou na konci cely a usměřňují záření na detektor. Bez vzorku projde celou asi 15–20 % vstupní energie záření. Efektivní dráha cely se mění s vlnovou délkou vstupujícího záření. Tato tech-



Obrázek 7: Schéma ATR krystalu

nika byla v poslední době, spolu s dalšími technikami jako (VCD) a modulační excitační spektroskopií (MES), použita při studiu samoskladných monovrstev thiolů na povrchu nanočástic zlata.

Nukleární magnetická rezonance (NMR)

NMR spektroskopie nám umožňuje získat informace o některých fyzikálních, chemických a strukturálních vlastnostech molekuly díky chemickému posunu a Zeemanově efektu na rezonančních frekvencích jader. Tato technika se uplatňuje především v určování topologie, dynamiky a třídimenzionální struktury molekul v roztocích a pevných fázích. V případě koloidních roztoků lze pomocí NMR sledovat změny ve struktuře molekul, které s nanočásticemi interagují a pomocí chemických posunů sledovat jejich komplexaci.

Matricí asistovaná hmotnostní spektroskopie s laserovou ionizací (MALDI-MS)

Patří do skupiny metod hmotnostní spektroskopie s tzv. „měkkou ionizací“ a využívá se především k analýze biomolekul (biopolymerů jako jsou proteiny, peptidy a cukry) a širokou škálu organických molekul, které mají sklon k fragmentaci, pokud jsou ionizovány nějakou „tvrdší technikou“. Tento způsob ionizace je co do vzniku ionizačních produktů podobný jako ionizace pomocí elektrospreje. Ionizace začíná pomocí laserového paprsku. Matice se používá k ochraně biomolekul před zničením přímým laserovým zářením a usnadňuje ionizaci a odpařování vzorku. Touto metodou lze zkoumat biologické materiály imobilizované na povrchu nanočástic.

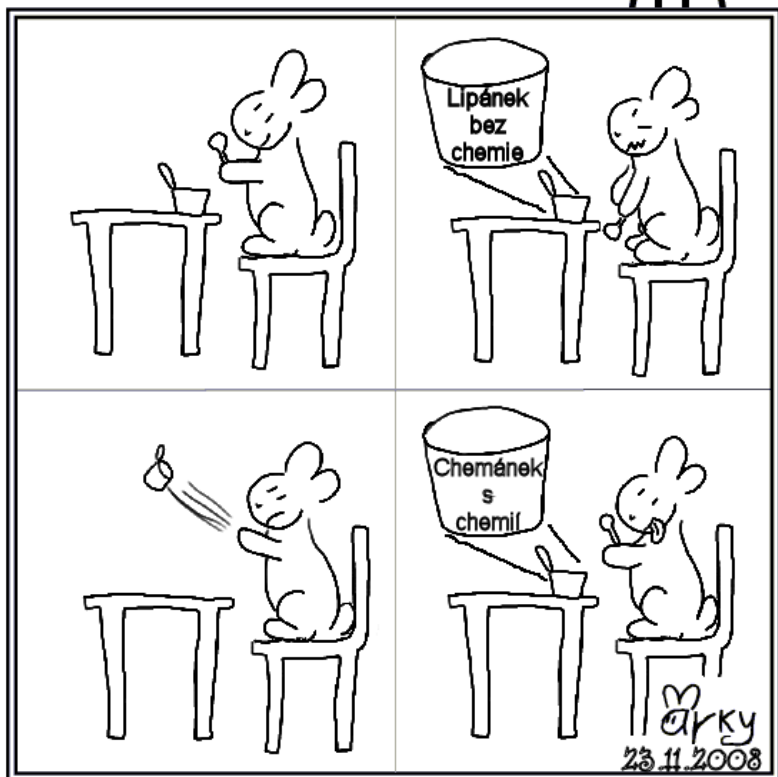
Závěr

Moderní spektroskopické metody nám pomáhají pochopit podstatu některých výjimečných vlastností (např. plasmonovou rezonanci), které pramení z malých rozměrů částic v oblasti „nanosvětla“. Pomáhají nám také tyto objekty co nejlépe popsat a umožňují nám s nimi cíleně pracovat (např. nanolitografie). Tyto dovednosti s sebou pak přímo přináší některá možná využití, jako jsou miniaturizace elektroniky, medicínální využití a použití těchto technologií v moderních materiálech. Rozmach spektroskopických technologií by se asi jen stěží mohl obejít bez mikro- a nanotechnologií a tyto technologie by se neobešly bez stále modernějších a sofistikovanějších spektroskopických technik.

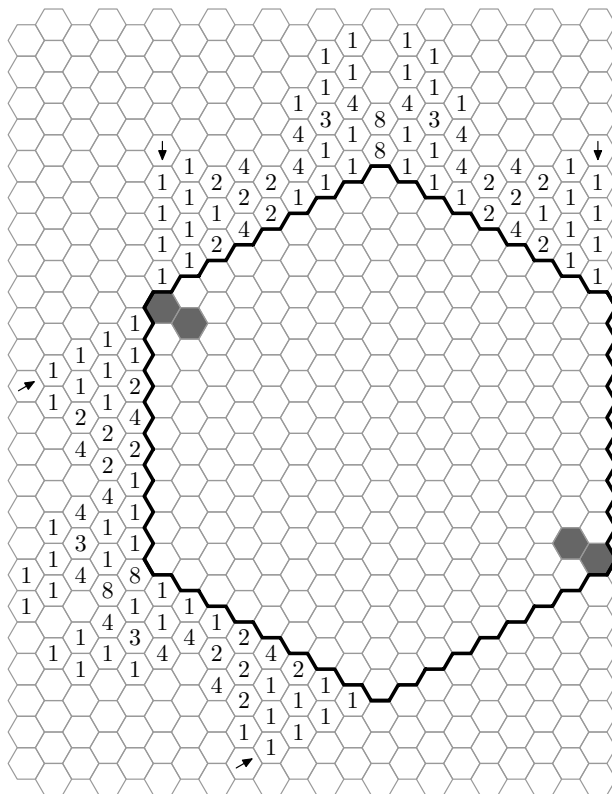
Poděkování

Za poskytnutí materiálů pro tento díl seriálu děkuji Lence Veverkové a Pavlu Žvátorovi.

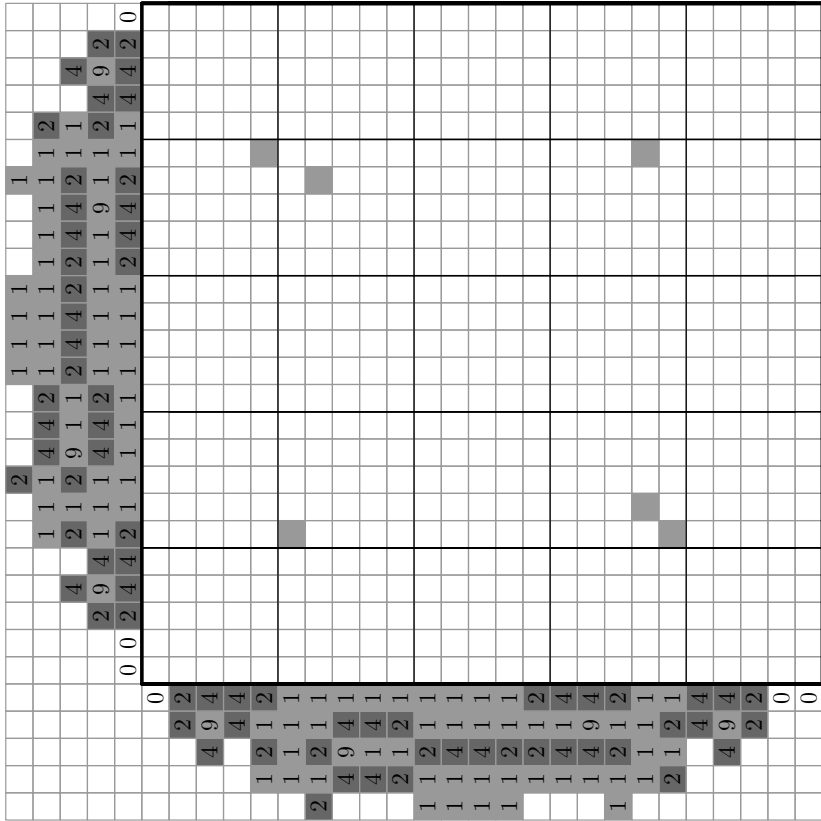
Zajíček chemik



Úloha „Kódované obrázky“



Obrázek 1



Obrázek 2

